# Heat sealing composition used for making closure plugs comprises acetate polymer adhesive constituent and block polyether constituent forming carcass

Publication number: DE69906329T Publication date: 2004-02-12

Inventor: LEON RENE (FR); VIGOUROUX PHILIPPE (FR);

PIERROT JEAN-MICHEL (FR)

Applicant: RAPID SA (FR)

Classification:

- international: B65D39/04; B62D25/24; B65D39/00; C08L23/04;

C08L23/10; C08L23/16; C08L31/04; C08L67/02; C08L77/00; C09J123/00; C09J151/06; C09J173/00; B62D25/00; B65D39/00; C08L23/00; C08L31/00; C08L67/00; C08L77/00; C09J123/00; C09J151/00; C09J173/00; (IPC1-7): C09J151/06; B65D39/00;

C09J151/00; C09J153/00

- European: B62D25/24; B65D39/00; B65D39/00F3; C09J151/06

Application number: DE19996006329T 19990719

Priority number(s): FR19980009310 19980721; WO1999FR01758

19990719

Also published as:

WO0005320 (A1) EP1114113 (A1) US6562477 (B1) FR2781496 (A1) EP1114113 (A0) EP1114113 (B1)

CN1213122C (C)

less <<

Report a data error here

Abstract not available for DE69906329T

Abstract of corresponding document: FR2781496

Heat sealing composition of type comprising adhesive constituent and constituent forming carcass is claimed. Heat sealing composition of type comprising adhesive constituent and constituent forming carcass is claimed in which the adhesive is vinyl ethylene-acetate (EVA)/maleic anhydride copolymer optionally modified with polyethylene or is polypropylene and EVA copolymer modified by epoxy groups; and the carcass constituent is block polyether ester (COPE) and block polyether amine (PEBA) optionally mixed with ethylene/propylene copolymer which can be replaced wholly or partially by an ethylene/propylene/diene terpolymers (EPDM). An Independent claim is also included for a closure plug made from said composition.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide





### (10) **DE 699 06 329 T2** 2004.02.12

(12)

### Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 114 113 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 06 329.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/FR99/01758 (96) Europäisches Aktenzeichen: 99 931 359.6

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/05320

(86) PCT-Anmeldetag: 19.07.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 03.02.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 11.07.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 26.03.2003 (47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 12.02.2004

(30) Unionspriorität:

9809310

21.07.1998 FR

21.07.1000

(73) Patentinhaber:

Rapid S.A., Paris, FR

(74) Vertreter:

Rechts- und Patentanwälte Lorenz Seidler Gossel, 80538 München (51) Int Cl.7: C09J 151/06

C09J 151/00, C09J 153/00, B65D 39/00

(84) Benannte Vertragsstaaten: AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(72) Erfinder:

LEON, Rene, Jean-Pierre, F-78800 Houilles, FR; VIGOUROUX, Philippe, 78700 Conflans Sainte Honorine, FR; PIERROT, Jean-Michel, F-27170 Grosley-sur-Risle, FR

(54) Bezeichnung: THERMOKLEBENDE ZUSAMMENSETZUNG, IHRE VERWENDUNG UND DARAUS HERGESTELL-TER STOPFEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schniftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

#### Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine thermoklebende Zusammensetzung sowie deren Anwendung, insbesondere zum Herstellen von Verschlussstopfen zum Verschließen einer beliebigen Öffnung.

[0002] Sie betrifft auch einen Verschlussstopfen zum Verschließen einer beliebigen Öffnung, der aus der erfindungsgemäßen thermoklebenden Zusammensetzung besteht.

[0003] Es wurden bereits Verschlüsse zum Verschließen einer beliebigen Öffnung und insbesondere einer Öffnung in einem Metallteil vorgeschlagen.

[0004] Beispielsweise wurden Verschlüsse aus Kunststoff auf Basis von Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) oder einem Gemisch aus Polypropylen und Ethylenpropylendien-Terpolymer (PP/EPDM) vorgeschlagen. [0005] Ein derartiger Verschluss besteht aus einem Körper aus dem gewünschten Kunststoff mit der Form der zu verschließenden Öffnung und enthält eine Einfach- oder Doppeldichtlippe, die sich meistens in Verlängerung des Körpers des Verschlusses befindet.

[0006] Dieser Verschluss wurde ohne jegliche Nachbehandlung in die zu verschließende Öffnung eingesetzt. Jedoch ist die Traufwasser- und Staubdichtheit dieses Verschlusses gering. Bei Ausüben eines Drucks auf diesen eingesetzten Verschluss löst sich dieser ferner leicht.

[0007] Auch wurde ein Verschluss vorgeschlagen, der aus einem Stahlkörper und einer auf die Umfangsfläche des Körpers aufgetragenen, heißschmelzbaren Klebewulst (hot melt) besteht. Am Umfang des Verschlusskörpers sind Verhakungslaschen angeordnet, um diesen Verschluss in Stellung zu halten. Nach Positionieren des Verschlusses an der Öffnung wird die Einheit in einen Trockenofen eingebracht, wobei der die schmelzbare Klebewulst bildende Kleber schmilzt und beim Abkühlen der Einheit aushärtet. Dadurch wird die Dichtheit der zu verschließenden Öffnung zwischen Verschluss und Träger erreicht. Der verwendete schmelzbare Kleber (hot melt) ist ein Kleber auf Basis von Ethylenvinylacetat (EVA) – Copolymer und dessen Derivate. [0008] Jedoch führt der Metallkörper eines solchen Verschlusses bei dessen Einfügung in die zu verschließende Öffnung aufgrund seiner Härte und seiner mangelnden Biegsamkeit zu Problemen.

[0009] Um dieses Problem aufgrund des Metallkörpers des Verschlusses selbst zu vermeiden, wurden auch Verschlüsse vorgeschlagen, deren Körper aus Kunststoff besteht und die eine an die Umfangsfläche dieses Körpers angebrachte schmelzbare Klebewulst enthalten.

[0010] Die Dichtheit des Verschlusses am Träger mit der zu verschließenden Öffnung wird auf die gleiche Art und Weise wie vorangehend beschrieben durch Durchlaufen eines Trockenofens erreicht.

[0011] Insbesondere besteht ein solcher Verschluss im allgemeinen aus einem Körper aus Polyamid 66 oder einer Polyamid- und Polypropylen-Legierung und die schmelzbare Klebewulst ist eine Klebewulst auf Basis von Ethylenvinylacetat-Copolymer und dessen Derivate.

[0012] Diese Art von Verschluss mit Klebewulst weist eine gute Dichtheit gegenüber Traufwasser und Staub sowie Druck auf, jedoch erfordert dessen Herstellungsverfahren einen Schritt zum Herstellen des Körpers und einen Schritt zum Herstellen und Positionieren der Klebewulst. Dieses Verfahren dauert lang und ist aufwendig in der Durchführung und macht ferner eine spezielle Gerätschaft erforderlich.

[0013] Es ist damit wünschenswert, das Verfahren zum Herstellen dieser Art von Verschluss zu vereinfachen und dabei dessen Reproduzierbarkeit zu verbessern.

[0014] Die Erfindung zielt darauf ab, die oben genannten Nachteile der Verschlüsse aus dem Stand der Technik auszuräumen, indem ein Verschluss vorgeschlagen wird, der aus ein und demselben Material besteht, das es beim Durchlaufen des Trockenofens ermöglicht, die Öffnung beispielsweise einer Metallplatte zu verschließen und dabei die gewünschte Dichtheit gegenüber Traufwasser, Staub und Druck herzustellen, und der mit geringen Kosten durch ein einfaches und reproduzierbares Verfahren hergestellt werden kann.

[0015] Dazu schlägt die Erfindung eine thermoklebende Zusammensetzung vom Typ mit einer Haftkomponente und einer Bewehrungskomponente vor, dadurch gekennzeichnet, dass:

- a) die Haftkomponente ein Ethylenvinylacetat (EVA) Maleinsäureanhydrid Polymer und/oder Polyethylen (PE) und/oder Polypropylen oder modifiziert zwecks Epoxyd-Funktionen ist und
- b) die Bewehrungskomponente ein Polyetherblockester (COPE) oder Polyetherblockamid (PEBA), wahlweise als Gemisch mit Ethylenpropylen-Copolymer ist, wobei das Ethylenpropylen-Copolymer vollständig oder teilweise durch Ethylenpropylendien-Terpolymer (EPDM) ersetzt sein kann.

[0016] Gemäß einem Merkmal der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthält das genannte EVA-Maleinsäureanhydrid zwischen 0,5 Gew.-% und 40 Gew.-% Vinylacetateinheiten und zwischen 0,05 Gew.-% und 15 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, wobei der Rest Ethylen ist.

[0017] Besonders bevorzugt enthält das genannte EVA-Maleinsäureanhydrid zwischen 5 Gew.-% und 25 Gew.-% Vinylacetateinheiten und zwischen 0,5 Gew.-% und 10 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, wobei der Rest Ethylen ist. Ganz besonders bevorzugt enthält das genannte EVA-Maleinsäureanhydrid 14 Gew.-% Vinylacetateinheiten und zwischen 0,5 Gew.-% und 1 Gew.-% Maleinsäureanhydrid.

[0018] Bei einer bevorzugten Ausführungsform ist das Ethylenvinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Polymer ein

#### **□□ ∪33 ∪∪ 3∠3 |∠ ∠∪∪4.∪∠.|∠**

Ethylenvinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Pfropfcopolymer.

[0019] Wenn EVA modifiziert wird, um Epoxyd-Funktionen zu erhalten, werden die Epoxyd-Funktionen vorzugsweise durch Glycidylmethacrylat zugeführt.

[0020] Vorzugsweise enthält das EVA dann 1 bis 10 Gew.-% Glycidylmethacrylat-Einheiten.

[0021] Gemäß einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist die Bewehrungskomponente ein Polyetherblockester (COPE), dessen Esteranteil aus Poly(Butylenterephthalat) (PBTP) und dessen Etheranteil aus Ethylenglykol- und/oder Propylenglykol-Einheiten besteht.

[0022] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist das Bewehrungsmaterial ein Gemisch aus PEBA und Ethylenpropylen-Copolymer und/oder Ethylenpropylendien-Terpolymer, bei dem das PEBA aus Polyamid 6-Blöcken und Ethersegmenten auf Ethylenglykol- und/oder Propylenglykol-Basis besteht und das Dien des Ethylenpropylendien-Terpolymers, falls vorhanden, Butadien ist.

[0023] Vorzugsweise liegt bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen das Gewichtsverhältnis zwischen der genannten Haftkomponente und der genannten Bewehrungskomponente zwischen 80 : 20 und 70 : 30.

[0024] Wenn die Bewehrungskomponente eine Polyetherblockester ist, liegt das bevorzugte Gewichtsverhältnis zwischen der Haftkomponente und dem Polyetherblockester bei 60 : 40.

[0025] Das bevorzugte Gewichtsverhältnis zwischen der Haftkomponente und der Bewehrungskomponente liegt bei 75 : 25, wenn die Bewehrungskomponente ein Gemisch aus PEBA und einem Propylenethylen-Copolymer und/oder einem EPDM ist.

[0026] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann ferner Zusätze enthalten, wie etwa bei Kontakt haftende Harze, Flammenhemmstoffe, Verstärkungsmittel, antistatische Mittel, Antifungizidmittel, Antioxidationsmittel, Licht- und Wärmestabilisatoren, Farbstoffe sowie Füllstoffe, allein oder zu mehreren als Gemisch.

[0027] Eine bevorzugte Zusammensetzung enthält neben der Haftkomponente und der Bewehrungskomponente ein bei Kaltkontakt haftendes Harz.

[0028] Bevorzugte, bei Kaltkontakt haftende Harze sind vom Typ Glykolester, wie etwa vom Typ Diethylenglykolester oder Dipropylenglykolester.

[0029] In diesem Fall enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung vorzugsweise im Verhältnis zum Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zwischen 0,2 Gew.-% und 10 Gew.-% des bei Kontakt haftenden Harzes.

[0030] Die Erfindung schlägt auch einen Verschlussstopfen zum Verschließen einer beliebigen Öffnung in einem Metallträger vor, der die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält.

[0031] Dieser Verschlussstopfen kann vollständig aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bestehen.

[0032] Insbesondere weist dieser Verschlusstopfen eine Fläche mit größeren Abmessungen als die zu verschließende Öffnung sowie ein Mittel zum Verhaken in der genannten Öffnung auf.

[0033] Dieser Verschlussstopfen kann vollständig aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bestehen.

[0034] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verschlussstopfens besteht dieser aus einer Platte aus einem Material mit einer Schmelz- und/oder Zersetzungstemperatur, die höher als die beim Durchlaufen des Trockenofens maximal erreichte Temperatur ist, die angewendet wird, um den Stopfen auf seinen Träger aufzukleben, und deren Abmessungen größer sind als die der an zumindest einer ihrer Seiten zu verschließende Öffnung, welche Platte mit einer Folie beschichtet ist, die aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung besteht, welche ein bei Kaltkontakt haftendes Harz enthält.

[0035] In diesem Fall ist das bevorzugte bei Kaltkontakt haftende Harz ein Harz vom Typ Glykolester. Ganz besonders bevorzugt ist ein bei Kaltkontakt haftendes Harz, das ein Diethylenglykolester oder Dipropylenglykolester ist.

[0036] Weiterhin kann in diesem Fall das Material, aus dem die Platte besteht, eine erfindungsgemäße Zusammensetzung ohne bei Kontakt haftendes Harz, ein Metall, ein Elastomer, ein Zellelastomer, ein starrer Kunststoff, Polytetrafluorethylen, eine heißschmelzbare Zusammensetzung mit einem Expansionsmittel sein, das sich bei einer Temperatur höher oder gleich 140°C zersetzt.

[0037] Gemäß einem Merkmal des Verschlussstopfens nach dieser Ausführungsform weist die Platte eine Dicke zwischen 0,5 mm und 5 mm auf und die Folie weist eine Dicke zwischen 0,3 mm und 3 mm auf.

[0038] Die Erfindung schließt auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zum Herstellen eines Verschlussstopfens zum Verschließen einer beliebigen (Öffnung mit jeglicher Art von Träger oder jeglicher anderen Art von gewerblichem Produkt ein.

[0039] Die Erfindung wird aus der nachfolgenden näheren Beschreibung besser verständlich, aus der weitere Ziele, Merkmale und Vorteile der Erfindung deutlicher hervorgehen, und bezieht sich auf die beigefügten Zeichnungen, die sich nur beispielhaft verstehen, worin zeigt:

[0040] Fig. 1A eine perspektivische Seitenansicht eines Stopfens aus dem Stand der Technik von unten.

[0041] **Fig.** 1B eine Seitenansicht des in **Fig.** 1A dargestellten Verschlusses, jedoch in am Metallträger montierter Stellung,

[0042] Fig. 2A eine perspektivische Ansicht eines weiteren Verschlusses aus dem Stand der Technik von un-

#### レニ ひざざ ひひ ろとざ IL とりひみ.ひと. IL

ten, der eine in dieser Figur separat gezeigte Klebewulst enthält,

[0043] Fig. 2B eine perspektivische Ansicht des in Fig. 2A dargestellten Verschlusses von unten, mit am Verschluss in Stellung befindlicher Klebewulst,

[0044] Fig. 2C eine perspektivische Seitenansicht des in Fig. 2B dargestellten, am Metallträger montierten Verschlusses von oben,

[0045] Fig. 2D ein Seitenansicht des in Fig. 2C ersichtlichen Verschlusses,

[0046] **Fig.** 3A eine perspektivische Ansicht einer ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verschlusses von unten,

[0047] Fig. 3B eine perspektivische Seitenansicht des in **Fig.** 3A gezeigten, an einem Metallträger montierten Verschlusses,

[0048] Fig. 3C eine Seitenansicht des Verschlusses aus Fig. 3B,

[0049] Fig. 3D eine Ansicht des Verschlusses aus Fig. 3A,

[0050] Fig. 3E eine Ansicht im Schnitt entlang der Linie IIIE-IIIE aus Fig. 3D,

[0051] Fig. 3F eine Draufsicht des Verschlusses entlang Pfeil IIIF aus Fig. 3E,

[0052] Fig. 3G eine Draufsicht einer Verschlussvariante,

[0053] **Fig.** 3H eine Ansicht im Schnitt entlang der Linie IIIH-IIIH aus **Fig.** 3G einer Verschlussvariante ohne Verhakungslasche,

[0054] Fig. 4A eine Seitenansicht im Schnitt einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verschlusses,

[0055] Fig. 4B eine Seitenansicht im Schnitt einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verschlusses,

[0056] **Fig.** 5 eine fotografische Abbildung, welche die Testergebnisse der Temperaturbeständigkeit einer thermoklebenden Zusammensetzung zeigt, die nicht im Rahmen der Erfindung liegt,

[0057] **Fig.** 6A eine fotografische Abbildung, die einen Vergleich eines Verschlusses aus einer Zusammensetzung, die nicht im Rahmen der Erfindung liegt (Probe 5B), mit einem Verschluss aus einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung (Probe 8B) nach Durchlaufen des Trockenofens ermöglicht,

[0058] **Fig.** 6B eine fotografische Abbildung, die einen Vergleich eines Verschlusses aus einer Zusammensetzung im Rahmen der Erfindung vor und nach Durchlaufen des Trockenofens ermöglicht,

[0059] **Fig.** 7 eine fotografische Abbildung eines weiteren Verschlusses von oben, der aus einer Zusammensetzung im Rahmen der Erfindung besteht und an einem Träger montiert ist, und zwar vor Durchlaufen und nach Durchlaufen des Trockenofens;

[0060] **Fig.** 8A eine schematische Ansicht eines Testgeräts, mit dem die Wasserdichtheit eines getesteten Verschlusses in senkrechter Stellung gemessen werden kann,

[0061] Fig. 8B das gleiche Testgerät zum Messen der Wasserdichtheit eines getesteten Verschlusses in waagrechter Stellung,

[0062] Fig. 9 eine Schnittansicht eines Testgeräts zum Testen der Verschlüsse auf Ablösebeständigkeit,

[0063] **Fig.** 10A eine schematische Draufsicht eines Prüflings vor Durchlaufen des Trockenofens, um die Schrumpfung der Zusammensetzung zu bestimmen,

[0064] **Fig.** 10B eine schematische Draufsicht eines Prüflings nach Durchlaufen des Trockenofens, um die Schrumpfung der Zusammensetzung zu messen,

[0065] **Fig.** 11A eine schematische Seitenansicht im Schnitt eines Prüflings aus einer thermoklebenden Zusammensetzung, der über einer Öffnung an einem Metallträger angebracht ist, vor Durchlaufen des Trockenofens, und

[0066] **Fig.** 11B eine ähnliche Schnittansicht wie **Fig.** 11A, jedoch nach Durchlaufen des Trockenofens, um die Durchbiegung der getesteten Proben zu messen.

[0067] Um die Erfindung besser verständlich zu machen, seien zunächst Verschlüsse aus dem Stand der Technik beschrieben.

[0068] Anhand von Fig. 1A und 1B besteht ein Ausführungsbeispiel eines materialeinheitlichen Verschlusses aus dem Stand der Technik aus ein und demselben Kunststoff und weist im wesentlichen eine Dichtlippe 2, einen Körper 1 und Verhakungslaschen 3 auf. Der Körper 1 hat im wesentlichen den gleichen Durchmesser wie die zu verschließende Öffnung in einem Träger vorzugsweise aus Metall, und wie in Fig. 1B gezeigt ist gehen die Dichtlippen 2 über den Metallträger 4 hinaus, während die Verhakungslaschen 3 den Verschlussstopfen durch Verhakung im Inneren der Öffnung und unter dem Metallträger 4 in Stellung halten.

[0069] Wie bereits erwähnt, weist ein derartiger Verschluss, der nur über seine Verhakungslaschen in Stellung gehalten wird, eine nur sehr geringe Dichtheit gegenüber Wasser und Staub auf und ist überhaupt nicht druckdicht. Durch einfachen manuellen Druck tritt nämlich der Verschlussstopfen aus der zu verschließenden Öffnung heraus.

[0070] Um dieses Problem der Dichtheit zu lösen, ist ein weiterer Verschluss aus dem Stand der Technik wie in Fig. 2A, 2B, 2C und 2D dargestellt ausgeführt. Dieser Zweikomponenten-Verschluss enthält im wesentlichen einen Körper 1 aus Kunststoff oder Metall, der im wesentlichen die Form und die Abmessungen der zu verschließenden Öffnung aufweist, Dichtlippen 2, die aus dem gleichen Material bestehen wie der Körper 1 und größere Abmessungen als die zu verschließende Öffnung haben, und er weist Verhakungslaschen 3 auf,

#### レビ しづづ しし うとづ 1८ とししか.しと. 1と

die aus dem gleichen Material wie der Körper 1 und die Dichtlippen 2 hergestellt sind.

[0071] Wie in **Fig.** 2A gezeigt ist, enthält dieser Verschluss aus dem Stand der Technik ferner eine Klebewulst 5, die separat in **Fig.** 2A und in am Verschluss montierter Stellung in **Fig.** 2B dargestellt ist. Dieser Verschluss mit der angebrachten Klebewulst wird dann auf die zu verschließende Öffnung des Metallträgers 4 gesetzt, wobei die Verhakungslaschen in die Öffnung eingreifen und den Verschluss durch Verhakung an der Unterseite des Metallträgers 4 in Stellung halten. Die Einheit wird dann in einen Trockenofen mit einer Temperatur eingebracht, die das Schmelzen der Klebewulst hervorruft, die bei Auskühlen nach Austritt aus dem Trockenofen aushärtet und am Metallträger und am Körper des Verschlusses anhaftet.

[0072] Die Klebewulst besteht im allgemeinen aus einem Schmelzkleber, in der Fachwelt auch "hot melt" genannt, der ein Kleber auf Basis von Ethylenvinylacetat (EVA)-Copolymer und dessen Derivate ist. Wie auch bereits erwähnt wurde, ist die Dichtheit dieses Verschlusses gegenüber Wasser, Staub und Druck gut, jedoch ist sein Herstellungsverfahren aufwendig, stellt Probleme hinsichtlich Reproduzierbarkeit und macht eine spezielle Gerätschaft erforderlich.

[0073] Bei diesem Verschluss aus dem Stand der Technik kann der Körper 1 aus Metall oder Kunststoff bestehen.

[0074] Wenn der Körper 1 aus Kunststoff besteht, sind die zum Herstellen dieses Körpers allgemein verwendeten Materialien aus der Reihe Polyamid 66 oder aus Polyamid-Polypropylen-Legierungen.

[0075] Anzumerken ist, dass die Herstellungskosten dieser Zweikomponenten-Verschlüsse hoch sind.

[0076] Folglich besteht im Stand der Technik der Bedarf an einem Verschluss, der aus einem Material besteht, das leicht in jegliche gewünschte Form zu bringen ist, das so biegsam ist, dass es leicht in die zu verschließende Öffnung eingefügt werden kann, das nach Durchlaufen des Trockenofens am Metallträger anhaftet, dessen Öffnung verschlossen werden soll, und zwar ohne dabei zu große Verformungen unter Hitze aufzuweisen, und das an jeglicher Art von Träger haftet, insbesondere aus Metall.

[0077] Mit anderen Worten zielt die Erfindung darauf ab, eine thermoklebende Zusammensetzung anzugeben,

- die leicht herzustellen und in Form zu bringen ist,
- die einem ersten Heizschritt von 15 bis 30 Minuten bei 140°C und einem zweiten Heizschritt von 30 bis 45 Minuten bei 195°C ohne jegliche chemische Beeinträchtigung standhält, welche die minimalen und maximalen Zeit/Temperaturmomente sind, die in derzeit in der Industrie verwendeten Trockenöfen erreicht werden, um die Haftung des Verschlussstopfens an den Metallträgern herzustellen,
- die nach diesen Heizzyklen auf jeglicher Art von Träger haftet, insbesondere aus Metall,
- die einfach formbar ist,
- die sich nach einem oder mehreren Durchläufen im Trockenofen mit den oben definierten Temperaturen und Zeiten nicht oder nur wenig verformt, und
- die nach den Durchläufen durch den Trockenofen wie vorangehend definiert nach Ansetzen über eine zu verschließende Öffnung am Träger anhaftet und keine Verformungen erleidet und zumindest 1 Stunde lang unter einem Mindestdruck von 0,1 bar wasserdicht ist.

[0078] Ferner darf diese thermoklebende Zusammensetzung nach Formen zum Verschluss und Aufbringen auf den Träger nicht ihre Hafteigenschaften, Wasser- und Druckdichtheit verlieren und muss ihre Form behalten, selbst wenn die Temperatur, der dieser Verschluss unterliegt, zwischen –40°C und +80°C variiert, was die angestrebten Verwendungsbedingungen von Metallteilen mit den erfindungsgemäßen Verschlüssen darstellt. [0079] Die erfindungsgemäße thermoklebende Zusammensetzung besteht aus zwei Komponenten, nämlich einem Haftgemisch, das sich durch eine Schmelztemperatur unter der Mindesttemperatur von derzeit verwendeten Trockenöfen, d. h. 140°C, auszeichnet, und einer zweiten Komponente, dem sogenannten "Bewehrungsmaterial", das sich durch einen Schmelzpunkt über der bei einem Trockenöfen derzeit maximal erreichbaren Temperatur, d. h. 195°C, auszeichnet. Das Haftgemisch ermöglicht es, den aus der erfindungsgemäßen thermoklebenden Zusammensetzung hergestellten Verschlussstopfen auf den Metallträger mit der zu verschließenden Öffnung aufzukleben, um den Verschluss in Stellung zu halten und die gewünschte Wasser-, Staub- und Druckdichtheit zu gewährleisten, wohingegen das Bewehrungsmaterial es ermöglicht, die Form und die Abmessungen des mit der erfindungsgemäßen thermoklebenden Zusammensetzung hergestellten Verschlussstopfens während des Schmelzvorgangs des Klebers und damit des Klebevorgangs des Verschlussstopfens auf den Metallträger im wesentlichen aufrechtzuerhalten.

[0080] Nach zahlreichen Versuchen an verschiedenen Zusammensetzungen vom Typ mit einem Kleber und einem Bewehrungsmaterial wurde herausgefunden, dass eine thermoklebende Zusammensetzung mit

- als Haftgemisch entweder Ethylenvinylacetat (EVA) Maleinsäureanhydrid Copolymer, gegebenenfalls ferner modifiziert mit Polyethylen und/oder Polypropylen, oder Ethylenvinylacetat Copolymer, modifiziert zwecks Epoxyd-Funktionen, und
- als Bewehrungskomponente entweder Polyetherblockamid (PEBA), wahlweise modifiziert mit Ethylenpropylen-Copolymer und/oder Ethylenpropylendien-Terpolymer (EPDM) oder Polyetherblockester (COPE), es

#### レニ ひづづ ひひ ろとづ 1と とひひみ.ひと. 1と

ermöglicht, einen Verschluss zu erhalten, der sämtliche erforderlichen, oben beschriebenen Eigenschaften aufweist.

[0081] Bei der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist das verwendete Haftgemisch Ethylenvinylacetat – Maleinsäureanhydrid – Copolymer, das entweder durch direkte Polymerisation von Ausgangsmonomeren oder durch Aufpfropfen der gewünschten Menge an Maleinsäureanhydrid auf das Ethylenvinylacetat – Copolymer erhalten wird.

[0082] Ferner kann dieses Polymer wahlweise mit Polyethylen oder Polypropylen modifiziert sein, die ihrerseits gegebenenfalls mit Maleinsäureanhydrid gepfropft sind.

[0083] Um die besseren Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gegenüber Zusammensetzungen aufzuzeigen, die nicht in den Rahmen der Erfindung eingehen, wurden verschiedene Tests durchgeführt.

[0084] So wurden verschiedene Zusammensetzungen mit unterschiedlichen Klebern und unterschiedlichen Bewehrungsmaterialien, wie in der nachfolgenden Tabelle 1 gezeigt, zunächst auf Verformung bei Hitze getestet. Diese Tests wurden auf rechteckförmigen Streifen mit Abmessungen vor dem Test von 50 mm × 40 mm und einer Dicke von 2,0 mm durchgeführt. Zunächst wurden diese Streifen auf eine durchbohrte Metallplatte gesetzt. Das Loch der Metallplatte ist länglich und beträgt 20 mm × 40 mm, wie in **Fig.** 5 gezeigt ist.

[0085] Es wurden Prüflinge mit den in Tabelle 1 aufgezeigten Zusammensetzungen jeweils auf eine durchbohrte Platte gesetzt und in einen Trockenofen zunächst bei niedriger Temperatur, d. h. 140°C, für 30 Minuten, dann bei hoher Temperatur, d. h. bei 195°C, für 30 Minuten eingebracht, welche die Zeit-/Temperaturmomente darstellen, die als repräsentativ für derzeit angewendete Momente bestimmt wurden.

[0086] Dann wurde visuell ausgewertet, ob

- 1) nach jedem der Wärmebehandlungszyklen die Zusammensetzung eine ausreichende Viskosität beibehält, um nicht durch die durchbohrte Platte zu fließen,
- 2) die Haftung am aus der durchbohrten Platte bestehenden Metallträger ausreichend ist,
- die Schrumpfung f
  ür die gew
  ünschte Schlie
  ß
  funktion (aufrechterhaltende Dichtheit) annehmbar ist,
- 4) die Durchbiegung des Prüflings durch das Loch annehmbar ist.

[0087] **Fig.** 5 ist eine fotografische Abbildung, welche die Ergebnisse von an Proben durchgeführten Tests zeigt, deren Zusammensetzung nicht im Rahmen der Erfindung liegt.

[0088] Somit kann festgestellt werden, dass diese nicht im Rahmen der Erfindung liegenden Zusammensetzungen es nicht ermöglichen, bei einem Durchgang durch den Trockenofen bei 195°C für 30 Minuten die gewünschte Schließfunktion zu erhalten, da sämtliche Proben zerschmolzen und durch das Langloch der durchbohrten Platte getreten sind.

[0089] Das Gewichtsverhältnis des Klebers zur Bewehrungskomponente betrug bei jeder dieser Proben 25 : 75.

[0090] Die verschiedenen getesteten Kleber sind:

- A: Ethylenvinylacetat-Copolymer, in der Tabelle 1 mit EVA angegeben,
- B: Ethylenvinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Pfropfcopolymer, in Tabelle 1 mit B angegeben. Dieser Kleber ist der bei der Erfindung ausgewählte, da mit diesem die besten Ergebnisse erhalten werden, wenn er mit erfindungsgemäß ausgewählten Bewehrungszusammensetzungen Anwendung findet, wie es die Ergebnisse der verschiedenen Tests belegen, die nachfolgend erläutert werden.
- C: Ethylenacrylester-Copolymer,
- D: Etyhlenacrylester-Maleinsäureanhydrid-Terpolymer

[0091] Auch wurden verschiedene Bewehrungskomponenten, jeweils versetzt mit den oben genannten Zusätzen, getestet. Die Bewehrungskomponenten sind folgende:

- 1. Polyamid 6, in Tabelle 1 mit PA 6 angegeben,
- 2. Polyamid 66, in Tabelle 1 mit PA 66 angegeben,
- 3. Polyamid 11, in Tabelle 1 mit PA 11 angegeben,
- 4. Polyetherblockamid, in Tabelle 1 mit PEBA angegeben, wobei dies eine der für die erfindungsgemäße Zusammensetzung ausgewählten Bewehrungskomponenten ist,
- 5. Polyamid- und Polypropylen-Legierung, in der Tabelle 1 mit PA/PP-Legierung angegeben,
- 6. Polyformaldehyd, in Tabelle 1 mit POM angegeben,
- 7. Gemisch aus Polypropylen und Ethylenpropylendien-Terpolymer, in Tabelle 1 mit PP/EPDM angegeben,
- 8. Polyetherblockester, in Tabelle 1 mit COPE angegeben, wobei diese Bewehrungskomponente eine der für die erfindungsgemäße Zusammensetzung ausgewählten ist,
- 9. Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer, in Tabelle 1 mit ABS angegeben.

[0092] Jede der getesteten Zusammensetzungen wurde mit einer Bezugsziffer gefolgt von einem Großbuch-

#### DE 033 00 323 12 2004.02.12

staben bezeichnet. Die Ziffer entspricht der Beschaffenheit der Bewehrungskomponente wie oben definiert, und der Großbuchstabe entspricht dem Kleber wie oben definiert.

[0093] Somit ist die Probe 1A eine Probe aus einer Zusammensetzung mit 75 Gew.-% Ethylenvinylactetat-Copolymer und 25 Gew.-% Polyamid 6, und die Probe 4D entspricht einer Zusammensetzung mit 75 Gew.-% Ethylenvinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Pfropfcopolymer als Kleber und mit 25 Gew.-% Polyetherblockamid als Bewehrungskomponente.

[0094] Diese Bezugszeichen werden in der gesamten nachfolgenden Beschreibung und in den nachfolgenden Tabellen verwendet und stellen stets die gleichen Zusammensetzungen dar.

[0095] Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt jede der so getesteten Zusammensetzungen.

Tabelle '

Ethylenacrylester-	Maleinsäureanhydrid-	Terpolymer, D	1D	2Ω	3D	4D	SD	G9	7.0	8D	Q6
Ethylenacrylester-	Copolymer, C		10	2C	3C	4C	90	29	JC	9C	
Modifiziertes EVA-	Maleinsäureanhydrid,	æ	18	28	38	4B	58	68	78	88	86
EVA	∢		14	2A	3A	4A	5A	- 6A	7A	8A	96
Kleber	Bewehrung		PA 6 1	PA 66 2	PA 11 3	PEBA 4	PA/PP-Legierung 5	POM 6	PP/EPDM 7	COPE 8	ABS 9

[0096] Die Ergebnisse der visuellen Beobachtungen, die an jeder der in Tabelle 1 nach Durchlaufen des Trockenofens bei 140°C für 30 Minuten, dann nach Durchlaufen bei 195°C für 30 Minuten gemacht wurden, sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

	Sonstige	Beobach-	tungen	Vergilbt		Vergilbt	· Vergilbt	1	Vergilb					• •		<del>, , , , , , , , , , , , , , , , , , , </del>
i 195°C	Durch-	biegung		Annehm-	bar	Dto.	Dto.		Dto.		Dto.		Dto.		Dto.	
Nach 30 Minuten bei 195°C	Schrum-	pfung		schwach		Schwach	Schwach		Stark		Schwach		Stark		schwach	
Nach 30 l	Haftung			Gut		Gut	Gut		Gut		Gut		Gut	·	Gut	
	Durchtreten Haftung	durch die	Platte	Nein		Nein	Nein		Nein		Nein		Nein		nein	
	Sonstige	Beobach-	tungen	Undicht					Undicht							
40°C	Durch-	biegung		Nicht	gemessen		Nicht	gemessen	Nicht	gemessen	Nicht	gemessen	Nicht	gemessen	Nicht	gemessen
en bei 140	Schrum-	pfung		Mittel		Mittel	Mittel		Stark		Schwach		Stark		Schwach	
Nach 30 Minuten bei 1	Haffung			schlecht		Annehmbar	Annehmbar		Schlecht		Annehmbar Schwach		Annehmbar		Annehmbar	
	Durchtreten	durch die	Platte	Nein		Nein	Nein		Nein		Nein		Nein		Nein	
	Probe			1 <b>A</b>		18	10		10		2A		28		2C	

Tabelle 2 (Fortsetzung 1)

													-
	Sonstige	Beobach-	tungen	-							•	, J	7.3
ii 195°C	Durch-	biegung		Annehm-	bar	)ar		oar		oar		oar	
Nach 30 Minuten bei 195°C	Haftung Schrum-	pfung		schwach		Nicht messbar		Nicht messbar		Nicht messbar		Nicht messbar	
Nach 30				Gut		2		2				2	
	Durchtreten	durch die	Platte	Nein		ja		Ja		Б		ā	
	Sonstige	Beobach-	tungen										
္	Durch-	biegung		Nicht	gemessen	Nicht	gemessen	Nicht	gemessen	Nicht	gemessen	Nicht	gemessen
ten bei 140°C	Schrum-	blung		Mittel		Schwach		Schwach		Schwach	-	Schwach	
Nach 30 Minuten bei	Haftung			Annehmbar		Annehmbar		Annehmbar		Annehmbar		Annehmbar	
_	Durchtreten	durch die	Platte	nein		Nein		Nein		Nein		Nein	
	Probe			2D		34		38		30		3D	

Tabelle 2 (Fortsetzung 2)

										_		-	
	Sonstige	Beobach-	tungen	Gelbe	Farbe	Gelbe	Farbe	Gelbe	Farbe	Gelbe	Farbe	Blassrot	••
i 195°C	Durch-	biegung		Groß		Schwach Annehm-	bar	Annehm-	bar	Schwach		Schwach Annehm-	bar
Nach 30 Minuten bei 195°C	Schrum-	pfung		Sehr	schwach	Schwach		Schwach		Stark		Schwach	
Nach 30	Haffung			Gut		Gut		Gut		Gut		Gut	, ,
	Durchtreten	durch die	Platte	Nein		Nein		Nein		Nein		Nein	
	Sonstige	Beobach-	tungen	Keine Ver-	färbung	Keine Ver-	färbung	Keine Ver-	färbung	Keine Ver-	färbung	ch Annehm- Keine Ver-	färbung
40°C	Durch-	biegung										Annehm-	bar
-	Schrum-	bung		stark		Schwach		Schwach		Stark		Schwach	
Nach 30 Minuten bei	Haftung		,	Annehmbar	•	Annehmbar Schwad		Annehmbar Schwa		Annehmbar		Annehmbar Schwa	
_	Durchtreten	durch die	Platte	nein		Nein		Nein		Nein		Nein	
	Probe			4 <b>A</b>		4B		40		4D		5A	

Tabelle 2 (Fortsetzung 3)

	Sonstige	Beobach-	tungen	Blassrot		Blassrot	2	blassrot			•	• • •
si 195°C	Durch-	biegung		Groß		Schwach Annehm-	bar	Schwach Annehm-	bar	oar	oar	bar
Nach 30 Minuten bei 195°C	Haffung Schrum-	blung		Sehr	schwach	Schwach		Schwach		Nicht messbar	Nicht messbar	Nicht messbar
Nach 30	Haffung			Gut		Gut		Gut		2	2	
	Durchtreten	durch die	Platte	Nein		Nein		Nein		Ja	Ja	Ja
	Sonstige	Beobach-	tungen	Keine Ver-	färbung	Keine Ver-	färbung	Keine Ver-	färbung			
40°C	Durch-	biegung		Annehm-	bar	Hoch		Hoch		Null In	No.	Inu
en bei 140	Schrum-	bung		Schwach		Stark		stark		Keine	Keine	Keine
Nach 30 Minuten bei 1	Haffung			Annehmbar		Annehmbar		Annehmbar		Annehmbar	Annehmbar	Annehmbar
_	Durchtreten	durch die	Platte	nein		Nein		Nein		nein	Nein	Nein
	Probe			5B		2C		2D		6A	B9	၁၅

Tabelle 2 (Fortsetzung 4)

_						<del></del>			ī			
	Sonstige	Beobach-	tungen		3		22			•		
195°C	Durch-	biegung		ar	en	en	en	en	Ilnu		IN I	
Nach 30 Minuten bei 195°C	Schrum-	bunud		Nicht messbar	Nicht gemessen	Nicht gemessen	Nicht gemessen	Nicht gemessen	Sehr	schwach	Sehr	schwach
Nach 30 M	Haftung			Ź	SiN	SiN	SiS	Nic	Annehm-	bar	Annehm-	bar
	Durchtreten Haftung Schrum-	durch die	Platte	Ja	Ja	ьl	Ja	ьl	Nein		Nein	
	Sonstige	Beobach-	tungen									
40°C	Durch-	biegung		Null		Hoch		Dto.			II N	
	Schrum-	pfung		Keine		Mittel					Sehr	schwach
Nach 30 Minuten bei 1	Haftung			Annehmbar		Annehmbar			Ung		annehmbar	
_	Probe Durchtreten	durch die	Platte	nein	Ja	Nein	Ja	Ja	Nein		Nein	
	Probe			<b>G9</b>	<b>4</b> 2	78	)C	70	8A		8B	

Tabelle 2 (Fortsetzung 5)

				T		T		Ţ		Т		•	6 4
	Sonstige	Beobach-	tungen			1	<b>2</b> :	3   			31		••
195°C	Durch-	biegung		Nell		Null							
Nach 30 Minuten bei 195°C	Schrum-	pfung		Sehr	schwach	Sehr	schwach	messen		messen	messen	messen	
Nach 30 N	Haftung			Annehm-	bar	Annehm-	bar	Nicht gemessen		Nicht gemessen	Nicht gemessen	Nicht gemessen	
	Durchtreten	durch die	Platte	Nein		Nein		Ja		Ja	Ы	Jа	
	Sonstige	Beobach-	tungen									•	
ပ္	Durch-	biegung		North		Ilnu		Sehr	hoch	Mittel	Mittel	Mittel	
en bei 140	Schrum-	pfung		Sehr	schwach	Sehr	schwach	Mittel		Stark	Stark	Stark	,
Nach 30 Minuten bei 140°C	Haftung			Null		Annehmbar		Annehmbar		Annehmbar	Annehmbar	Annehm-	bar
	Durchtreten	durch die	Platte	nein		Nein		Nein		Nein	nein	Nein	
	Probe			ည္ထ		9Ω		98		98	၁၉	<b>G6</b>	

[0097] Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, sind Zusammensetzungen, bei denen das Bewehrungsmaterial Polyamid 11, ein Gemisch aus Polypropylen und Ethylenpropylendien-Terpolymer oder Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer ist, nicht verwendbar, da sie bei Durchlaufen des Trockenofens sowohl bei niedriger als auch

bei hoher Temperatur zerschmelzen.

[0098] Die Schrumpfungsmessungen wurden folglich nur an den verbleibenden Proben durchgeführt, d. h. an Proben, bei denen die Bewehrung entweder PA 6 (Reihe 1A bis 1D) oder PA 66 (Reihe 2A bis 2D) oder PEBA (Reihe 4A bis 4D) oder aber ein Gemisch aus Polyamid und Polypropylen (Reihe 5A bis 5D) oder auch COPE (Reihe 8A bis 8D) war.

[0099] Bei diesen Proben wird effektiv die Nachschrumpfung gemessen, wie in **Fig.** 10A und 10B gezeigt ist. Die Nachschrumpfung liegt in der Differenz zwischen den Abmessungen des bei Umgebungstemperatur abgekühlten Spritzteils und den Abmessungen dieses Teils nach einem Tempern bei gegebener Temperatur für eine bestimmte Zeit. Hier messen die Formstreifen 50 mm × 40 mm und haben eine Dicke von 2 mm, was bedeutet, dass in **Fig.** 10A Y = 40 mm und X = 50 mm ist. Werden dann die Abmessungen Y' und X' wie in **Fig.** 10B angegeben gemessen, wird die Schrumpfung mit der folgenden Formel widergegeben: Schrumpfung =  $\Delta X = X - X'$  und  $\Delta Y = Y - Y'$ 

[0100] Die Schrumpfungsmessungen erfolgen nur bei Streifen, die den sogenannten Hochtemperaturzyklus erfahren haben, d. h. eine Erhitzung im Trockenofen von 30 min. bei 195°C, da bei diesem Zyklus die höchsten Verformungen zu verzeichnen sind.

[0102] Die Ergebnisse dieser Schrumpfungsmessungen sind nachfolgend in Tabelle 3 zusammengetragen. [0102] Die Schrumpfungsmessungen wurden nicht an Proben durchgeführt, deren Bewehrungskomponente Polyamid 11 (Reihe 3A bis 3D) war, da die Streifen durch die Stanzung hindurch geflossen sind. Auch wurden sie nicht bei Streifen angewendet, deren Bewehrung POM war, da diese Streifen durch die Stanzung hindurch geflossen sind. In der gleichen Weise erfolgten diese Messungen aus dem gleichen Grund nicht, wenn die Bewehrung ein Gemisch aus Polypropylen und Ethylenpropylendien-Terpolymer war. Auch erfolgten diese Messungen aus dem gleichen Grund nicht bei Proben, bei denen die Bewehrung Acrylnitril-Butadien-Styrol war. [0103] Die erhaltenen Ergebnisse der Schrumpfungsmessungen bei den verbleibenden Proben nach Durchlaufen des Trockenofens für 30 min. bei 195°C sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengetragen. [0104]

Tabelle 3

Bewehru	ıng: PA 6				
	X' in mm	Y' in mm	ΔX in mm	ΔX in mm	Som∆ in mm
1A	39,40	49,22	0,60	0,78	1,38
1B ·	39,40	49,05	0,60	0,95	1,55
1C	37,75	48,65	2,25	1,35	3,60
1D	31,41	41,22	8,59	8,78	17,37
Bewehru	ing: PA 66			L	
	X' in mm	Y' in mm	ΔX in mm	ΔY in mm	Som∆ in mm
2A	40,00	49,40	0,00	0,60	0,60
2B	38,73	48,34	1,27	1,66	2,93
2C	39,80	47,82	0,2	2,18	2,38
2D	34,12	42,32	5,88	7,68	13,56

#### UE 033 00 323 12 2004.02.12

#### Tabelle 3 (Fortsetzung)

Bewehru	ng: PEBA				
<u> </u>	X' in mm	Y' in mm	ΔX in mm	ΔY in mm	Som∆ in mm
4A	37,90	48,17	2,10	1,83	3,93
4B	39,55	49,84	0,45	0,16	0,61
4C	35,23	43,94	4,77	6,06	10,83
4D	33,02	41,00	6,98	9,00	15,98
Bewehru	ng: PA/PP-Legie	rung	<u></u>		
	X' in mm	Y' in mm	ΔX in mm	ΔY in mm	Som∆ in mm
5A	35,42	46,41	4,58	3,59	8,17
5B	35,02	44,18	4,95	5,82	10,77
5C	31,18	41,02	8,82	8,98	17,80
5D	34,40	44,23	5,60	5,77	11,37
Bewehru	ng: COPE (Polye	hterblockester	)		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	X' in mm	Y' in mm	ΔX in mm	ΔY in mm	Som∆ in mm
8A	36,26	47,95	3,74	2,05	5,79
8B	395,09	43,52	4,91	6,48	11,39
8C	35,72	44,63	4,28	5,37	9,65
8D	35,87	45,55	4,13	4,45	8,58

[0105] Die Messungen der Durchbiegung erfolgten auch an den gleichen Proben.

[0106] Die Durchbiegung wurde wie in Fig. 11A und 11B gezeigt gemessen.

[0107] Somit wird ein mit A angegebener zu testender Prüfling, der aus einer der getesteten Zusammensetzungen hergestellt ist, auf einen Metallträger 4 gesetzt und die Gesamtheit in den Trockenofen eingebracht. Fig. 11A zeigt den Prüfling A am Träger 4 vor Durchlaufen des Trockenofens und Fig. 11B zeigt den gleichen Prüfling A am Träger 4 nach Durchlaufen des Trockenofens.

[0108] Die Durchbiegung entspricht einem Wert Z, der in Fig. 11 B dargestellt ist.

[0109] Die Ergebnisse in mm dieser Durchbiegungsmessung an den Proben sind in der nachfolgenden Tabelle 4 zusammengetragen, in der "N.T." einen Durchgang durch den Trockenofen bei niedriger Temperatur, d. h. für 30 min. bei 140°C, "H.T." einen Durchgang durch den Trockenofen bei hoher Temperatur, d. h. für 30 min. bei 195°C, "+Durchbiegung" die Summe der Durchbiegungen "N.T." und "+Gattung" die Summe der "+Durchbiegung" pro Bewehrungsgattung bedeutet.

Tabelle 4

Bewehrur	ng: PA 6			
	N.T.	H.T.	"+Durchbiegung"	"+Gattung"
1A	0,51	0,69	1,20	
1B	1,26	2,91	4,17	11,09
1C	0,00	1,63	1,63	1
1D	2,02	2,07	4,09	
Bewehrun	ıg: PA 66	<del> </del>		
	N.T.	H.T.	"+Durchbiegung"	"+Gattung"
2A	0,72	1,06	1,78	
2B	3,15	6,64	9,79	23,03
2C	1,01	1,21	2,22	
2D	3,37	5,87	9,24	-
Bewehrun	ıg: PEBA	<u> </u>		
	N.T:	H.T.	"+Durchbiegung"	"+Gattung"
4A	2,53	0,51	3,04	
4B	0,00	.1,26	1,26	6,92
4C	0,00	0,00	0,00	•
4D	0,6	2,02	2,62	
Bewehrun	g: PA/PP-Legieru	ng ·		
	N.T.	H.T.	"+Durchbiegung"	"+Gattung"
5A	0,87	3,82	4,69	
5B	0,56	2,1	2,66	20,92
5C	2,98	3,59	6,57	
5D	4,86	2,14	7,00	
Bewehrun	g: COPE (Polyeth	erblockester)		
8A	0,00	0,56	0,56	
8B	0,00	0,00	0,00	0,56
8C	0,00	0,00	0,00	1
8D	0,00	0,00	0,00	1

[0111] Aus den Ergebnissen der Tabellen 3 und 4 ist ersichtlich, dass nur Zusammensetzungen, bei denen die Bewehrung entweder PEBA (Polyetherblockamid) oder COPE (Polyetherblockester) ist, die gewünschten Eigenschaften hinsichtlich Schrumpfung und Durchbiegung, d. h. hinsichtlich Verformungen unter Hitze aufweisen.

#### レに しづづ しし ひとづ IL とししみ.しと. IL

[0112] Dahingegen ist bei der Gattung, in welcher die Bewehrung PEBA ist, wenn der Kleber ein Ethylenvinylacetat-Copolymer ist, die Durchbiegung viel zu hoch. Wenn der Kleber ein Ethylenacrylester-Maleinsäureanhydrid-Terpolymer ist, ist die Schrumpfung in gleicher Weise viel zu hoch, als dass sie befriedigend wäre.

[0113] Aus den vorangehenden Tabellen 1 bis 4 geht auch hervor, dass mit den Zusammensetzungen, bei denen die Bewehrung COPE und der Kleber ein Vinylacetat-Copolymer oder ein Ethylenacrylesfer-Copolymer ist, keine Haftung am Metallträger vorliegt.

[0114] Folglich sind die einzigen Zusammensetzungen, welche die erforderlichen Eigenschaften hinsichtlich Temperaturbeständigkeit, Schrumpfung, Haftung und Durchbiegung aufweisen, die Proben, deren Zusammensetzungen die folgenden sind: 4B, 4C, 8B und 8D, d. h. die Zusammensetzungen, die als Kleber ein Ethylenvinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Pfropfcopolymer oder ein Ethylenacrylester-Copolymer oder ein Ethylenacrylester-Maleinsäureanhydrid-Terpolymer und als Bewehurngskomponente entweder Polyetherblockester (COPE) oder Polyetherblockamid (PEBA) enthalten.

[0115] Um jedoch für die Herstellung eines erfindungsgemäßen Verschlussstopfens Anwendung finden zu können, müssen diese Zusammensetzungen auch die folgenden zusätzlichen und unentbehrlichen Eigenschaften haben: Fähigkeit zum Formen in eine beliebige Form, Wasser- und Druckdichtheit und Aufrechterhaltung sämtlicher der oben genannten Eigenschaften in einem Temperaturbereich von ~40°C bis +80°C.

[0116] Die vier Zusammensetzungen 4B, 4C, 8B und 8D konnten mit im Stand der Technik bekannten Methoden geformt werden, aber nur die Zusammensetzungen 4B und 8B wiesen bei Formung zu den Verschlüssen eine annehmbare Verformung unter Hitze auf.

[0117] Der nachfolgende Test wurde durchgeführt, um den Vorzug dieser Zusammensetzungen 4B und 8B nachzuweisen. So wurden diese Verschlüsse durch Formen mit einem Schließdurchmesser von 40 mm erhalten. Es wurde jeweils ein aus der Zusammensetzung 4C, 4D, 8B und 8D bestehender Verschluss hergestellt. [0118] Diese Probeverschlüsse wurden auf für Metallträger repräsentative Metallplatten gesetzt, auf die sie bevorzugt aufgetragen werden. Diese Metallträger können einer Oberflächenbehandlung unterzogen worden sein oder auch nicht, beispielsweise einer Korrosionsschutzbehandlung, wie etwa eine Kataphorese-Beschichtung.

[0119] Wie aus **Fig.** 3D ersichtlich ist, ist ein derartiger materialeinheitlicher Verschluss ein Verschluss mit Verhakungslaschen 3 und Dichtlippen 2.

[0120] Aus Fig. 3E, die eine Schnittansicht entlang der Achse IIIE-IIIE aus Fig. 3D ist, ist auch der Körper 1 ersichtlich, der auf die gleiche Art und Weise wie die Verhakungslaschen 3 und die Dichtlippen 2 hergestellt ist. [0121] Fig. 3F zeigt eine Draufsicht des in Fig. 3D und 3E dargestellten Verschlusses.

[0122] **Fig.** 6B zeigt den aus der Zusammensetzung 8B hergestellten Verschluss, der an einer durchbohrten Platte montiert ist, d. h. vor Durchlaufen des Trockenofens, während die **Fig.** 6A den gleichen Verschluss nach Durchlaufen des Trockenofens zeigt. Wie ersichtlich ist, sind die Verformung und Verfärbung gering.

[0123] Zum Vergleich ist auch eine Probe der Zusammensetzung 5D in **Fig.** 6A gezeigt. Diese Probe weist eine starke Verformung und eine starke Verfärbung auf.

[0124] Danach wurde jede der vier oben genannten Proben auf eine durchbohrte Rundplatte gesetzt, wie in Fig. 7 unter der Bezeichnung "Teil vor Durchlaufen des Trockenofens" dargestellt ist.

[0125] Jede dieser Proben wurde anschließend in den Trockenofen bei hoher Temperatur, d. h. 30 min. lang bei 195°C, eingebracht.

[0126] Wie in **Fig.** 7 ersichtlich ist, weist die Probe 4B eine geringe Verformung nach einem solchen Erwärmungszyklus auf.

[0127] Jeder der Proben 4B, 4C, 8B und 8D wurde auf die gleiche Art und Weise behandelt und nach Auskühlung wurde die Durchbiegung dieser Proben gemessen.

[0128] Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der nachfolgenden Tabelle 5 zusammengetragen. [0129]

#### Tabelle 5

Probe	Durchbiegung
4B	0,00 mm
4C	11,32 mm
8B	12,09 mm
8D	9,36 mm

[0130] Anschließend wurde ein Wasserdichtversuch an jeder dieser Proben, nach Durchlaufen des Trockenofens bei hoher Temperatur, durchgeführt.

[0131] Dieser Wasserdichtversuch wurde wie in **Fig.** 8A und 8B dargestellt durchgeführt, d. h. zunächst mit dem Verschluss in senkrechter Stellung und dann mit dem Verschluss in waagrechter Stellung.

[0132] Bei diesem Test wird der in Fig. 8A und 8B mit A angegebene Verschluss in senkrechter Stellung, dann

#### UE 033 00 323 12 2004.02.12

in waagrechter Stellung einem hydrostatischen Druck von 0,1 bar 1 Stunde lang ausgesetzt, um das eventuelle Vorliegen von Lecks zu beobachten.

[0133] In **Fig.** 8A und 8B ist der am Träger montierte Verschluss mit **A**, der Träger mit **B**, die das Wasser enthaltende und die Anwendung eines hydrostatischen Drucks von 0,1 bar ermöglichende Wanne mit **C** angegeben. Mit dem Bezugszeichen **D** ist ein Schlauchanschluss bezeichnet, der das Wasser in die Wanne **C** leitet, mit dem Bezugszeichen **E** ist ein Glasrohr und mit dem Bezugszeichen **F** eine Wassersäule mit einer Höhe von 100 cm bezeichnet, mit der ein Druck von 0,1 bar in der Wanne **C** erreicht werden kann.

[0134] Um für die Ziele der Erfindung anwendbar zu sein, darf der Verschluss, nachdem er mindestens 1 Stunde lang einem hydrostatischen Druck von 0,1 bar ausgesetzt wurde, keine Lecks aufweisen.

[0135] Nur die Proben 4B und 8B, d. h. die aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bestehen, haben diesen Test erfolgreich bestanden.

[0136] Wie einleitend erwähnt wurde, muss der erfindungsgemäße Verschluss an seinem vorzugsweise aus Metall bestehenden Träger haften.

[0137] Zu diesem Zweck und um weiterhin den Vorzug der erfindungsgemäßen Zusammensetzung aufzuzeigen, wurde die Ablösebeständigkeit der aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 4B und 8B erhaltenen Verschlüsse und die der aus nicht in den Rahmen der Erfindung eingehenden Zusammensetzungen erhaltenen Verschlüsse gemessen, und zwar nachdem diese auf einer Metallplatte montierten Verschlüsse den Trockenofen bei hoher Temperatur durchlaufen haben. Diese Tests erfolgten bei Umgebungstemperatur am in **Fig.** 9 gezeigten Gerät.

[0138] Wie in **Fig.** 9 dargestellt ist, wird ein zylindrischer Stanzstift G mit einem Durchmesser von 10 mm an den einen Teller der Druckmaschine so befestigt, dass die Achse des Stifts senkrecht zur Ebene der aus den verschiedenen getesteten Zusammensetzungen bestehenden Verschlüsse A verläuft.

[0139] Der Verschluss ist eine Platte von 50 mm × 40 mm, mit einer Dicke von 2 mm, und wurde einem Trockenofenzyklus entweder bei niedriger Temperatur oder bei hoher Temperatur ausgesetzt.

[0140] Der Verschluss wird von dem in **Fig.** 9 mit **H** angegebenen Probenhalter gehalten. Es handelt sich um eine Stahlplatte mit einer länglichen Ausstanzung von 40 mm × 20 mm. Die Dicke des Probenhalters beträgt 1 mm.

[0141] Es wird die Kraft gemessen, die erforderlich ist, um den Verschluss A vom Probenhalter H abzulösen.

[0142] Diese Versuche erfolgten an jeder Probe der Reihe 1A bis 1D, der Reihe 2A bis 2D, der Reihe 4A bis 4D, der Reihe 5A bis 5D und der Reihe 8A bis 8D.

[0143] Die Ergebnisse dieser Tests sind in der nachfolgenden Tabelle 6 zusammengetragen.

[0144] In dieser Tabelle bedeutet "N.T." einen Wärmezyklus durch den Trockenofen bei niedriger Temperatur, d. h. 30 min. lang bei 140°C, "H.T." einen Durchgang durch den Trockenofen bei hoher Temperatur, d. h. 30 min. lang bei 195°C, und der angeführte numerische Wert stellt die Kraft dar, die erforderlich ist, um den Verschluss A abzulösen.

[0145]

Tabelle 6

Probe	Kraft nach N.T.	Kraft nach H.T.		
1A		6,5 daN		
1B	30 daN	45 daN		
1C	1 daN	5 daN		
1D		10 daN		
2A	3,5 daN	8,5 daN		
2B	> 40 daN	> 40 daN		
2C	1,5 daN	3 daN		
2C	5 daN	9 daN		
4A	3 daN	9 daN		
4B	5,5 daN	15 daN		
4C	0,5 daN	6 daN		
4D	6,5 daN	13 daN		
5A	12 daN	20 daN		
5B	13 daN	25 daN		
5C	11 daN	4 daN		
5D	4 daN	4,5 daN		
8A .		3,5 daN		
8B	14 daN	24 daN		
8C		4 daN		
8D	8 daN	20 daN		

[0146] Aus diesen in Tabelle 6 zusammengetragenen Ergebnissen ist in Kombination mit den in Tabelle 1 bis 5 zusammengetragenen Ergebnissen ersichtlich, dass einzig die Zusammensetzungen 4B und 8B alle erforderlichen Eigenschaften aufweisen. Da die Verformung unter Hitze (Schrumpfung, Durchbiegung) ein sehr wichtiges Kriterium ist, ist die bevorzugte Zusammensetzung der Erfindung die Zusammensetzung 4B.

[0147] Die Probe 4B entspricht einer Zusammensetzung mit 75 Gew.-% Haftkomponente, die ein Ethylenvinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Pfropfpolymer mit 14 Gew.-% Vinylacetateinheiten, zwischen 0,5 Gew.-% und 1 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, der Rest Ethylen, und mit 25 Gew.-% Polyetherblockamid, dessen Amidblöcke Nylon® 6 sind, d. h. Polyamid 6, das durch Kondensation von ε-Caprolaktam erhalten wird, und dessen Ethersegmente auf Basis von Ethylenglykol mit etwas Propylenglykol bestehen.

[0148] Die Probe 8B entspricht einem Verschluss bestehend aus einer Zusammensetzung mit 75 Gew.-% Kleber, der das gleiche Ethylenvinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Pfropfpolymer wie oben ist, und mit 25 Gew.-% Bewehrungskomponente, die ein Polyetherblockester ist, dessen Esteranteil aus Polybutylentereph-

#### レニ ひづづ ひひ ひとづ 12 とりひか.ひと.12

talat und dessen Etheranteil aus Ethylenglykoleinheiten besteht.

[0149] Bei dieser Zusammensetzung hat die Haftkomponente eine Schmelztemperatur von 95°C und die Bewehrungskomponente eine Schmelztemperatur von 207°C.

[0150] Somit weist diese Zusammensetzung eine annehmbare Haftung bereits bei Durchlaufen des Trockenofens bei 100°C auf, wobei sich jedoch die Aufenthaltszeit auf 1 Stunde erhöht. In gleicher Weise behält der aus dieser Zusammensetzung hergestellte Stopfen seine Form nach Durchlaufen des Trockenofens für 15 min. bei 200°C bei.

[0151] Auch wurden Versuche mit einer Zusammensetzung durchgeführt, die weiterhin als Haftstoff das gleiche Ethylenvinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Pfropfpolymer enthält, und bei der die Bewehrungskomponente das gleiche Polyetherblockamid wie bei der Zusammensetzung 4B ist, jedoch modifiziert mit Ethylenpropylen-Copolymer.

[0152] Der Versuch wurde mit dem gleichen Ethylenvinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Pfropfpolymer und Polyetherblockamid als Haftkomponente durchgeführt wie bei Probe 4B, jedoch vermischt mit einem Ethylenpropylendien-Terpolymer. Die Ergebnisse waren ausgezeichnet.

[0153] In gleicher Weise wurden Versuche mit dem gleichen Ethylenvinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Pfropfpolymer als Haftkomponente durchgeführt, jedoch modifiziert mit einer Polyethylen- oder Polypropylenpfropfung und einer Bewehrungskomponente bestehend entweder aus PEBA oder COPE. Die erhaltenen Ergebnisse waren auch ausgezeichnet.

[0154] Auch wurden Versuche mit Ethylenvinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Polymer als Haftkomponente durchgeführt, das durch direkte Polymerisation von Monomeren erhalten wird, und als Bewehrungskomponente entweder PEBA oder COPE. Die erhaltenen Ergebnisse waren auch ausgezeichnet.

[0155] Ferner wurden die relativen Proportionen von Vinylacetat, Ethylen und Maleinsäureanhydrid der Haft-komponente variiert. Dabei wurde festgestellt, dass die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzung immer dann gut waren, wenn die Haftkomponente zwischen 0,5 Gew.-% und 40 Gew.-% Vinylacetateinheiten und zwischen 0,05 Gew.-% und 15 Gew.-% Maleinsäureanhydrid enthielt, wobei der Rest Ethylen war. Sie waren jedoch geringfügig besser, wenn die Haftkomponente zwischen 5 Gew.-% und 25 Gew.-% Vinylacetateinheiten und zwischen 0,5 Gew.-% und 10 Gew.-% Maleinsäureanhydrid enthielt, wobei der Rest Ethylen war

[0156] Außerhalb der unteren und oberen Gewichtsgrenze für jede der oben erwähnten Komponenten gingen die Haft- und Formhalteeigenschaften des hergestellten Teils verloren.

[0157] Der bevorzugte Haftstoff bleibt jedoch der für die Zusammensetzungen 4B und 8B beschriebene Haftstoff.

[0158] Auch wurden Versuche mit eine Haftkomponente durchgeführt, bestehend aus einem nicht mit Maleinsäureanhydrid gepfropften oder copolymerisierten Ethylenvinylacetat-Copolymer, jedoch dafür modifiziert, um Epoxyd-Funktionen zu enthalten. Die Ergebnisse waren auch gut. Die besten Ergebnisse wurden dann erhalten, wenn die Epoxyd-Funktionen durch Glycidylmethacrylat oder Acrylsäure oder Methacrylsäure zugeführt wurden. Vorzugsweise findet in diesem Fall Glycidylmethacrylat in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% Anwendung.

[0159] Bei der ganz besonders bevorzugten Zusammensetzung der Erfindung ist jedoch der Haftstoff ein Ethylenvinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Pfropfcopolymer mit 14 Gew.-% Vinylacetateinheiten und zwischen 0,5 Gew.-% und 1 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, wobei der Rest Ethylen ist, und das in der Erfindung bevorzugt verwendete Polyetherblockamid ist ein Polyetherblockamid, bei dem die Amidblöcke aus Polyamid 6 und die Ethersegmente auf Ethylenglykol- und/oder Propylenglykol-Basis bestehen.

[0160] Bei Anwendung im Gemisch mit Ethylenpropylendien-Terpolymer ist das Dien bevorzugt Butadien.

[0161] Wenn schließlich die Bewehrungskomponente ein Polyetherblockester wie bei der Zusammensetzung 8B ist, so besteht der Esteranteil vorzugsweise aus Poly(Butylenterephthalat) (PBTP) und dessen Etheranteil aus Ethylenglykol- und/oder Propylenglykol-Einheiten.

[0162] In gleicher Weise wurden ausgezeichnete Ergebnisse erzielt, wenn das Gewichtsverhältnis zwischen der Haftkomponente und der Bewehrungskomponente zwischen 80 : 20 und 70 : 30 variiert, obgleich das bevorzugte Gewichtsverhältnis dann, wenn die Bewehrungskomponente PEBA oder ein Gemisch aus PEBA und einer weiteren Komponente wie oben definiert ist, bei 75 : 25 liegt.

[0163] Ist dagegen die Bewehrungskomponente ein Polyetherblockester, dessen Esteranteil aus Polybutylenterephthalat) (PBTP) und dessen Etheranteil aus Ethylenglykol- und/oder Propylenglykol-Einheiten besteht, liegt das bevorzugte Gewichtsverhältnis der Haftkomponente zur Bewehrungskomponente bei 60: 40.

[0164] Somit weist eine Zusammensetzung wie oben definiert ausgezeichnete Eigenschaften bezüglich Temperaturbeständigkeit, Druckdichtheit und Haftung an jeglichem Metallträger auf. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann auch jeglichen erforderlichen Zusatzstoff enthalten, der ihr weitere Eigenschaften verleiht.

[0165] Derartige Zusatzstoffe sind aus dem Stand der Technik wohl bekannt, wobei beispielhaft die sogenannten "klebrigen", d. h. Kontakt haftende Harze, Flammenhemmstoffe, Verstärkungsmittel, volumenverlei-

#### レニ しざざ しし ひとざ IL とししみ.しと. IL

hende Füllstoffe, antistatische Mittel, Antifungizidmittel, Antioxidationsmittel, Licht- und Wärmestabilisatoren, oder Farbstoffe zu erwähnen sind.

[0166] Die Zusatzstoffe können allein oder zu mehreren als Gemisch zugegeben werden.

[0167] Gewöhnlich werden sie in Mengen zwischen etwa 0,03 und 5 Gew.-% zugegeben, wobei jedoch jegliche Menge Anwendung finden kann, welche der erfindungsgemäßen Zusammensetzung die gewünschten zusätzlichen Eigenschaften verleiht, ohne in schädlicher Weise ihre wesentlichen Eigenschaften zu beeinträchtigen.

[0168] Unter den bevorzugten Flammenhemmstoffen seien Flammenhemmstoffe vom Typ Halogen, wie etwa Tetrabrombenzol, Phosphatderivate, wie etwa Chloralkylphosphate, wasserhaltiges Aluminiumoxid oder wasserhaltiges Magnesiumoxid erwähnt.

[0169] Als bei der Erfindung verwendetes Verstärkungsmittel können Fasern, Späne oder Kügelchen aus Glas, Kohlenstoff oder Glimmer Anwendung finden. Die bevorzugten Füllstoffe sind Talk, Kreide und Kieselerde.

[0170] Unter den bevorzugten klebrigen Harzen können Harze vom Typ Phenolterpen genannt werden, deren Zugabe Haftung bei Kalt- oder Warmkontakt verleiht.

[0171] Wie nachfolgend hervorgeht, ist ein bevorzugtes klebriges Harz ein bei Kaltkontakt haftendes Harz vom Typ Glykolester.

[0172] Insbesondere ist ein bevorzugtes und besonders vorteilhaftes Harz ein Harz vom Typ Ethylenglykolester oder Propylenglykolester.

[0173] Ein mit Ethylenglykol oder Propylenglykol esterifiziertes Kolophoniumderivat ist ganz besonders bevorzugt.

[0174] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann damit vorteilhaft zur Herstellung von Verschlüssen zum Verschließen einer beliebigen Öffnung in jeglicher Art von Träger, insbesondere aus Metall, Anwendung finden und die Wasser-, Druck- und Staubdichtheit dieses Verschlusses gewährleisten.

[0175] Dieser Verschluss kann wie in den bereits beschriebenen Fig. 3A bis 3F dargestellt ausgeführt sein.

[0176] Jedoch kann dieser Verschluss auch wie in **Fig.** 3G und 3H dargestellt ausgeführt sein, d. h. ohne Verhakungslaschen, jedoch mit einer im Körper 1 des Verschlusses ausgeführten Rille **6**, um diesen in der Öffnung in Stellung zu halten.

[0177] Da der aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellte Verschlussstopfen biegsam ist, ist das Vorsehen von Verhakungslaschen oder einer Rille nicht erforderlich, denn der erfindungsgemäße Verschlussstopfen kann vor Durchlaufen des Trockenofens die Öffnung verschließen und durch elastische Einfügung in der Öffnung in Stellung gehalten werden.

[0178] Diese beiden in **Fig.** 3A bis 3H dargestellten Arten von Verschlüssen können durch Spritzgießen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellt sein.

[0179] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann für dieses Spritzgießen entweder durch gleichzeitiges Einspritzen von Pastillen der Haftkomponente und von Pastillen der Bewehrungskomponente und der gewünschten Zusätze mit den gewünschten Proportionen, oder aber zunächst durch intensives Vermischen aller dieser Komponenten, Aufschmelzen und Verbringen in die Pastillenform der gebildeten Zusammensetzung und dann Einspritzen der so gebildeten Zusammensetzung Anwendung finden.

[0180] Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verschlussstopfens ist in **Fig.** 4A und 4B gezeigt.

[0181] Wie aus diesen Figuren ersichtlich ist, besteht der erfindungsgemäße Verschlussstopfen aus einer einfachen Platte 7, deren Abmessungen größer sind als die zu verschließende Öffnung, welche Platte 7 an zumindest einer ihrer Seiten mit einer Folie 8 beschichtet ist, die aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung besteht, die ein bei Kaltkontakt haftendes Harz, wie etwa ein Harz vom Typ Glykolester, vorzugsweise Ethylenglykolester oder Propylenglykolester enthält.

[0182] Vorzugsweise liegt das bei Kaltkontakt haftende Harz mengenmäßig zwischen 0,2 Gew.-% und 10 Gew.-% im Verhältnis zum Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0183] Diese Ausführungsform ist besonders vorteilhaft, da die Folie 8 dann einen Kalthaftstoff aufweist und somit gewährleistet, dass der Verschlussstopfen vor Durchlaufen des Trockenofens von selbst am Träger 4 mit der zu verschließenden Öffnung hält.

[0184] Diese Folie 8 kann vorzugsweise eine Dicke zwischen 0,3 mm und 3 mm haben.

[0185] Die Platte 7 mit der Folie 8 auf zumindest einer ihrer Seiten kann auch eine geringe Dicke etwa von 0,5 mm bis 5 mm haben.

[0186] Somit weist diese Ausführungsform der Erfindung zwei zusätzliche Vorteile auf, wobei der erste darin besteht, dass der so hergestellte Verschlussstopfen aufgrund seiner Nachgiebigkeit sich der Form seines Trägers 4 anpasst, und der zweite darin liegt, dass der so hergestellte Verschlussstopfen gegenüber einem herkömmlichen Verschluss ein geringes Volumen einnimmt.

[0187] Die Platte 7, auf welcher die Folie 8 aufgebracht ist, welche aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mit einem bei Kaltkontakt Haftung verleihenden Harz gebildet ist, kann aus jeglichem gewünschten

#### UE 033 00 323 12 2004.02.12

Material bestehen, vorausgesetzt, dass es bei den oben definierten Temperaturen bei Durchlaufen des Trockenofens sich nicht zersetzt oder zerschmilzt oder zu viskos wird.

[0188] Somit kann sie aus einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung mit oder ohne klebrigen Harzen bestehen.

[0189] Sie kann auch aus speziellen Materialien bestehen, welche dem erfindungsgemäßen Verschlussstopfen spezielle Eigenschaften verleihen.

[0190] Beispielsweise kann die Platte 7 eine Metallplatte sein, wenn elektrische Eigenschaften angestrebt werden.

[0191] Sie kann aus Elastomer bestehen, wodurch dem erfindungsgemäßen Verschlussstopfen verbesserte Schalldämmeigenschaften verliehen werden, insbesondere wenn ein Zellelastomer Anwendung findet. In diesem Fall hat der Verschlusstopfen auch verbesserte Reibeigenschaften, d. h. dass er weniger rutscht.

[0192] Wenn dagegen die Gleiteigenschaften des Verschlussstopfens erhöht werden sollen, wird eine Platte 7 aus Polytetrafluorethylen (PTFE) angewendet.

[0193] Soll die Steifigkeit des erfindungsgemäßen Verschlussstopfens erhöht werden, findet eine Platte 7 aus starrem Kunststoff beispielsweise vom Typ Polyamid oder Polyamid/Polypropylen-Legierung Anwendung.

[0194] Die Platte 7 kann auch aus einer heißschmelzbaren Zusammensetzung mit einen bei Hitze, vorzugsweise bei einer Temperatur expandierenden Expansionsmittel, die gleich der Mindesttemperatur von derzeit verwendeten Trockenöfen ist, d. h. von 140°C, wobei diese Art von Verschlussstopfen beispielsweise durch Coextrusion der Platte 7 und der Folie 8 hergestellt sein kann.

[0195] In all diesen Fällen wird die Haftung nach Durchlaufen des Trockenofens durch Schmelzen und anschließendes Härten der Haftkomponente erreicht.

[0196] Wie aus **Fig.** 7 ersichtlich ist, behält der erfindungsgemäße Verschlussstopfen aufgrund der Bewehrungskomponente nach diesem Durchlaufen des Trockenofens eine annehmbare Form bei.

[0197] Obgleich die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen des zylinderförmigen Verschlussstopfens beschrieben wurde, ist sie keineswegs auf diese Beispiele beschränkt. So kann der Verschlussstopfen aufgrund der ausgezeichneten Formeigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzung jegliche andere Form annehmen, als die hier beschriebene zylindrische Form.

[0198] Ferner kann die erfindungsgemäße thermoklebende Zusammensetzung selbstverständlich zur Herstellung jeglicher sich von einem Verschlussstopfen unterscheidender Teile und für andere Zwecke Anwendung finden, beispielsweise zur Herstellung von Verpackungsfolien für Nahrungsmittel oder zur Herstellung der Schalldämmung von Teilen, die keine Öffnung aufweisen.

[0199] In der gleichen Art und Weise sind die hier angegebenen Zeit-/Temperaturmomente die derzeit angewendeten, jedoch können diese Momente wie bereits erwähnt abgeändert werden, solange die Haft- und Formhalteeigenschaften der aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellten Teile beibehalten werden.

[0200] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung bietet damit zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, die dem Fachmann als geeignet erscheinen.

#### Patentansprüche

- 1. Thermoklebende Zusammensetzung vom Typ mit einer Haftkomponente und einer Bewehrungskomponente, dadurch gekennzeichnet, dass:
- a) die Haftkomponente ausgewählt ist aus
- Vinylacetatethylenpolymer (EVA) Maleinsäureanhydnd, wahlweise modifiziert mit Polyethylen oder Polypropylen, und
- Vinylacetatethylenpolymer (EVA), modifiziert zwecks Epoxyd-Funktionen, und
- b) die Bewehrungskomponente ausgewählt ist aus
- Polyetherblockester (COPE) und
- Polyetherblockamin (PEBA), wahlweise als Gemisch mit Ethylenpropylen-Copolymer, wobei das Ethylenpropylen-Copolymer vollständig oder teilweise durch Ethylenpropylendien-Terpolymer (EPDM) ersetzt sein kann.
- 2. Thermoklebende Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte Vinylacetatethylenpolymer-Maleinsäureanhydrid zwischen 0,5 Gew.-% und 40 Gew.-% Vinylacetateinheiten und zwischen 0,05 Gew.-% und 15 Gew.-% Maleinsäureanhydrid enthält, wobei der Rest Ethylen ist.
- 3. Thermoklebende Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte Vinylacetatethylenpolymer-Maleinsäureanhydrid zwischen 5 Gew.-% und 25 Gew.-% Vinylacetateinheiten und zwischen 0,5 Gew.-% und 10 Gew.-% Maleinsäureanhydrid enthält, wobei der Rest Ethylen ist.

#### レニ ひささ ひひ ひとさ 12 とひひ4.02.12

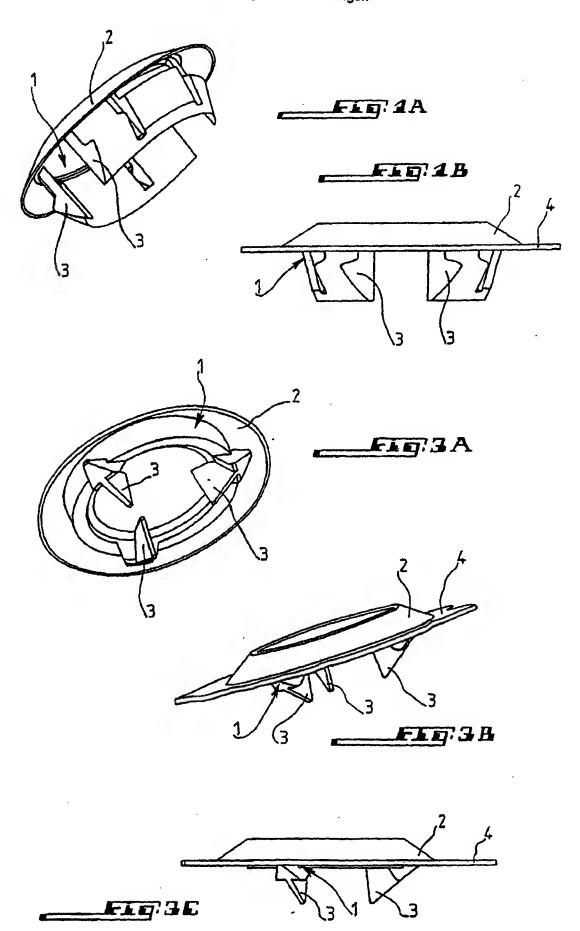
- 4. Thermoklebende Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte Vinylacetatethylenpolymer-Maleinsäureanhydrid 14 Gew.-% und 40 Gew.-% Vinylacetateinheiten und zwischen 0,5 Gew.-% und 1 Gew.-% Maleinsäureanhydrid enthält, wobei der Rest Ethylen ist.
- 5. Thermoklebende Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte Vinylacetatethylenpolymer-Maleinsäureanhydrid ein Vinylacetatethylenpropfcopolymer-Maleinsäureanhydrid ist.
- 6. Thermoklebende Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im genannten, zwecks Epoxyd-Funktionen modifizierten Vinylacetatethylenpolymer, die Epoxyd-Funktionen durch Glycidylmethacrylat oder Acrylsäure oder Methacrylsäure zugeführt werden.
- 7. Thermoklebende Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 bis 10 Gew.-% Glycidylmethacrylat enthält.
- 8. Thermoklebende Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Bewehrungskomponente Polyetherblockester (COPE) ist, dessen Esteranteil aus Poly(Butylenterephthalat) (PBTP) und dessen Etheranteil aus Ethylenglykol- und/oder Propylenglykol-Einheiten besteht.
- 9. Thermoklebende Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Bewehrungsmaterial ein Gemisch aus PEBA und Ethylenpropylen-Copolymer und/oder Ethylenpropylendien-Terpolymer ist, und dass das PEBA aus Nylon® 6-Blöcken und Ethersegmenten auf Ethylenglykol-und/oder Propylenglykol-Basis besteht, und dass das Dien von Ethylenpropylendien-Terpolymer, falls vorhanden, Butadien ist.
- 10. Thermoklebende Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtverhältnis zwischen der genannten Haftkomponente und der genannten Bewehrungskomponente zwischen 80:20 und 70:30 liegt.
- 11. Thermoklebende Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtverhältnis zwischen der Haftkomponente und dem Polyetherblockester bei 60: 40 liegt.
- 12. Thermoklebende Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtverhältnis zwischen der Haftkomponente und der Bewehrungskomponente bei 75 : 25 liegt.
- 13. Thermoklebende Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie ferner Zusätze enthält, wie etwa bei Kontakt Haftung verleihende Harze, Flammenhemmstoffe, Verstärkungsmittel, antistatische Mittel, Antifungizidmittel, Antioxidationsmittel, Licht- und Wärmestabilisatoren, Farbstoffe sowie Füllstoffe, allein oder zu mehreren als Gemisch.
- 14. Thermoklebende Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein bei Kaltkontakt Haftung verleihendes Harz enthält.
- 15. Thermoklebende Zusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte bei Kaltkontakt Haftung verleihende Harz vom Typ Glykolester ist.
- 16. Thermoklebende Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der genannte Glykolester Glykoldiethylenester oder Glykoldipropylenester oder ein Glykolesterderivat aus Kolophonium ist.
- 17. Thermoklebende Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie im Verhältnis zum Gesamtgewicht der Zusammensetzung zwischen 0,2 Gew.-% und 10 Gew.-% des genannten Harzes aufweist.
- 18. Verschlussstopfen einer beliebigen Öffnung eines Trägers, dadurch gekennzeichnet, dass er aus einer Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche besteht.
- 19. Stopfen nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass er eine Fläche mit größeren Abmessungen als die zu verschließende Öffnung sowie ein Mittel zum Einhängen in die genannte Öffnung aufweist.

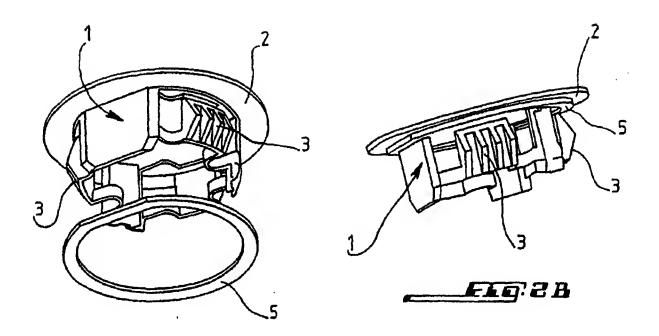
#### レニ ひづづ ひひ ろとづ 12 とりひみ.ひと. 12

- 20. Verschlussstopfen einer beliebigen Öffnung eines Trägers (4), dadurch gekennzeichnet, dass er aus einer Platte (7) besteht, deren Abmessungen größer sind als die der zu verschließenden Öffnung und die eine Schmelz- und/oder Zersetzungstemperatur aufweist, die höher als die maximal angewendete Temperatur zum Kleben des Stopfens auf seinen Träger ist, und dass die Platte (7) an mindestens einer ihrer Seiten mit einer Folie (8) beschichtet ist, die aus einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 14 bis 17 hergestellt ist.
- 21. Stopfen nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Platte (7) aus einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 17 besteht.
- 22. Stopfen nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Platte (7) aus einem Material besteht, das ausgewählt ist aus Metall, Elastomer, Zellelastomer, starrem Kunststoff, Polytetrafluorethylen und einer heißschmelzbaren Zusammensetzung mit einem Expansionsmittel, das sich bei einer Temperatur höher oder gleich 140°C zersetzt.
- 23. Stopfen nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Platte (7) eine Dicke zwischen 0,5 mm und 5 mm aufweist, und dass die Folie (8) eine Dicke zwischen 0,3 mm und 3 mm aufweist.
- 24. Stopfen nach einem der Ansprüche 18 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger (4), dessen Öffnung zu verschließen ist, ein Metallträger ist.
- 25. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zum Herstellen eines Stopfens zum Verschließen einer beliebigen Öffnung eines Trägers jeglicher Art.

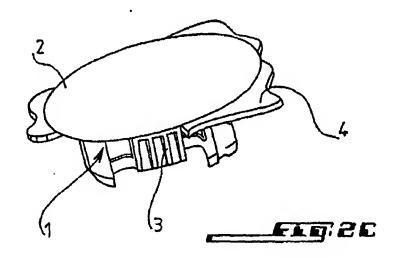
Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

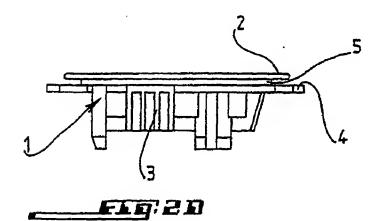
### Anhängende Zeichnungen

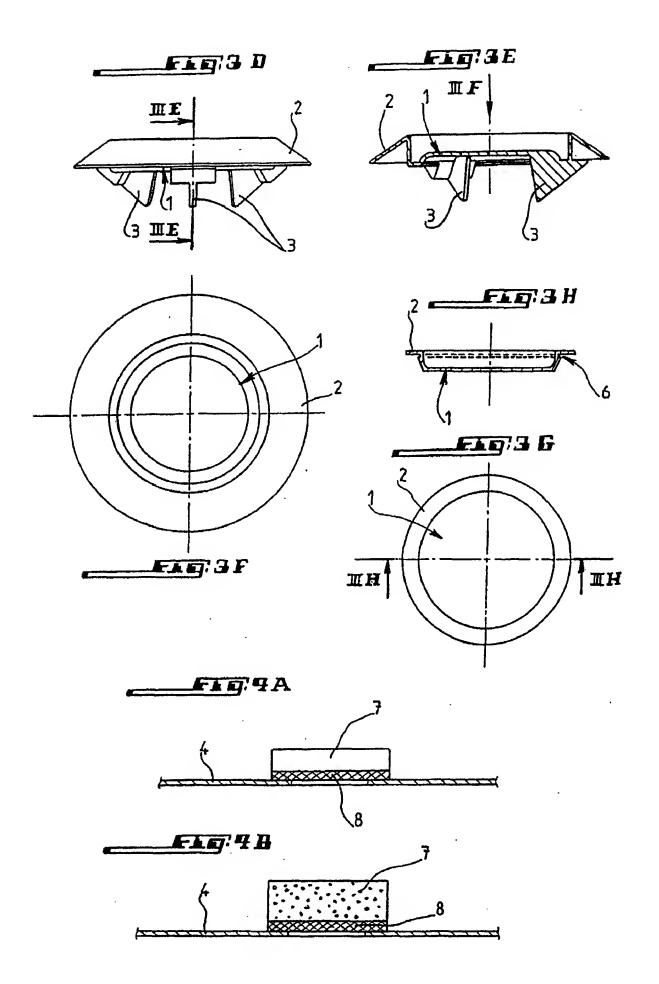


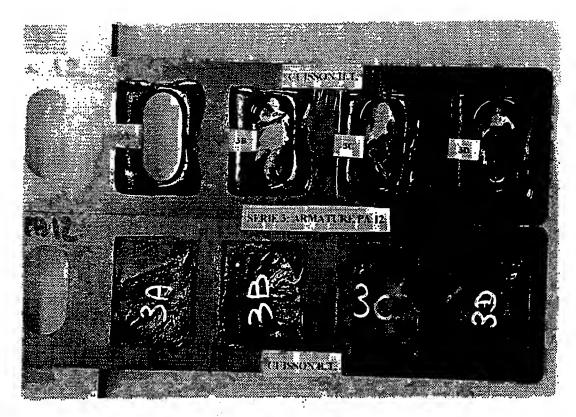


\_\_\_FIG:2A

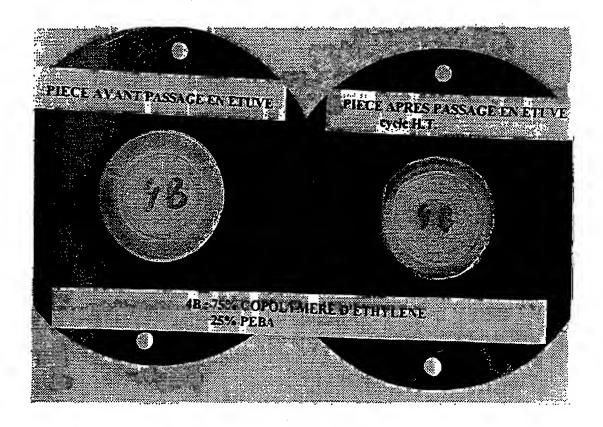




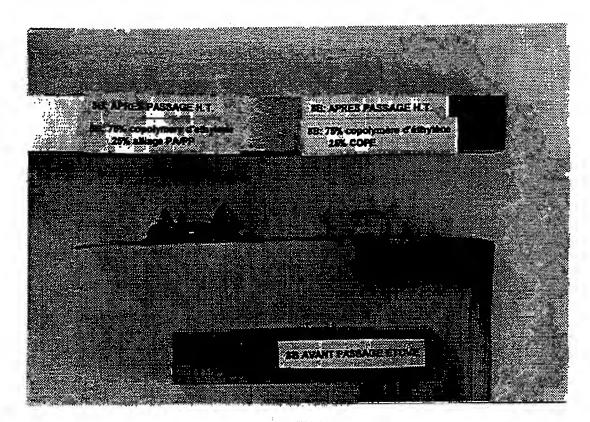




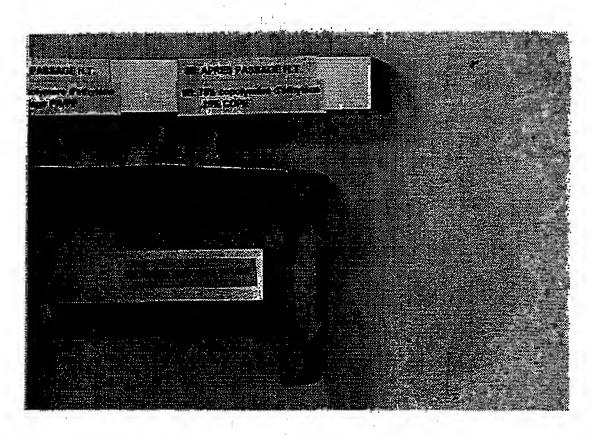
### FIG S



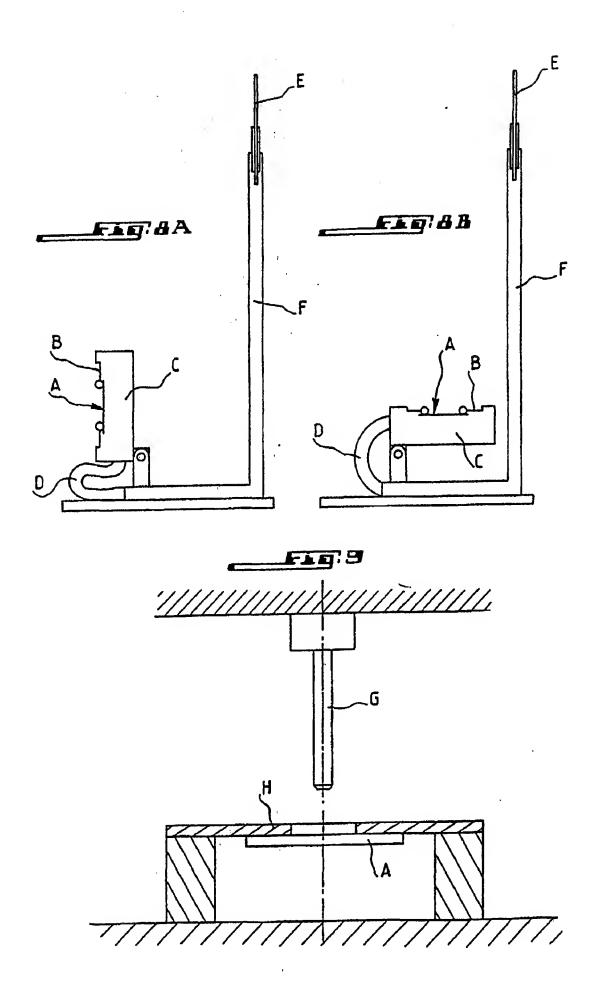
FIE! 7



## FIREA

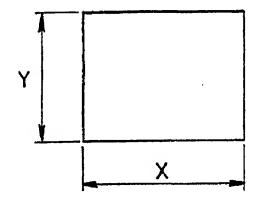


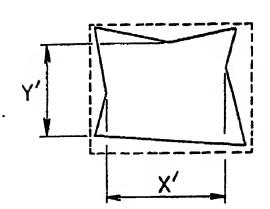
\_\_FIGGB

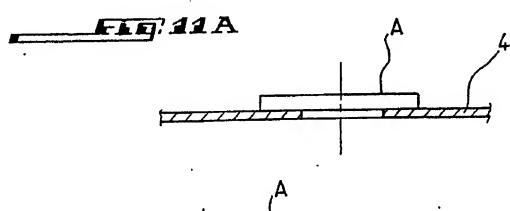


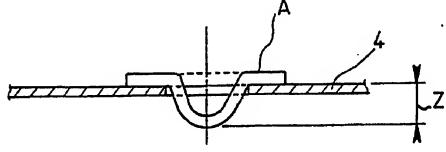












\_\_\_\_F19:11 B